

PCT/EP 03 / 08462
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
10.11.2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 DEC 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 35 357.3

Anmeldetag: 2. August 2002

Anmelder/Inhaber: Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere und deren Anwendung in Brennstoffzellen

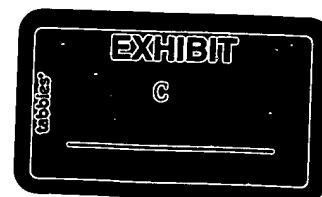
IPC: C 08 J, H 01 M, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

A 9161
02/00
EDV-L



Celanese Ventures GmbH

2002/CVG 025

KD

Protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymerelektrolytmembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines

Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventionelle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschermembranen aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben:

Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorsulfonsäurepolymer Nafion® (US 3692569). Dieses Polymer kann wie in US 4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch erhalten durch Füllen eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US 5635041). Eine weitere perfluorinierte Kationenaustauschermembran kann wie in US 5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem

porösen Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomeren bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US5834523 beschrieben.

US6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

Eine weitere Klasse von teilfluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfropfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird wie in EP667983 oder DE19844645 beschrieben an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfropfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Gleichzeitig mit der Pfropfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE4219077, EP96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE19527435) bekannt.

Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind beschrieben.

Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist,

und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymerelektrolytmembranen wird die - zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit – eingesetzte Mineralsäure (meist konzentrierte Phosphorsäure) üblicherweise nach der Formgebung der Polyazolfolie beigefügt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure. Die Polymerelektrolytmembran erfüllt dabei weitere wesentliche Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthus Mechanismus transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen

<100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem jedoch auch Nachteile auf. So ist die Haltbarkeit von Phosphorsäure dotierten Membranen relativ begrenzt. Hierbei wird die Lebensdauer insbesondere durch einen Betrieb der Brennstoffzelle unterhalb von 100°C, beispielsweise bei 80°C deutlich herabgesetzt. In diesem Zusammenhang ist jedoch festzuhalten, dass beim An- und Abfahren der Zellen die Brennstoffzelle bei diese Temperaturen betrieben werden muss.

Des weiteren ist die Herstellung von Phosphorsäure dotierten Membranen relativ teuer, da üblich zunächst ein Präpolymer gebildet wird, welches anschließend mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einer Folie gegossen wird. Nach der Trocknung der Folie wird diese in einem letzten Schritt mit einer Säure dotiert.

Darüber hinaus stellt auch die relativ geringe mechanische Stabilität einer mit Phosphorsäure dotierten Polyazolfolie ein Problem dar. So kann die Membran durch den Druck, der durch das als Brennstoff dienende, in die Brennstoffzelle strömende Gas erzeugt wird, beschädigt werden, falls die mechanische Stabilität zu gering ist.

Des weiteren ist die Leistungsfähigkeit, beispielsweise die Leitfähigkeit von bekannten Membranen relativ begrenzt.

Weiterhin können die bekannten mit Phosphorsäure dotierten Membranen nicht in der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) eingesetzt werden. Derartige Zellen sind jedoch von besonderem Interesse, da ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff eingesetzt wird. Wird eine bekannte Membran auf Basis von Phosphorsäure verwendet, so versagt die Brennstoffzelle nach einer recht kurzen Zeit.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, die die zuvor dargelegten Aufgaben löst. Insbesondere soll so die Betriebstemperatur von $<0^{\circ}\text{C}$ bis auf 200°C ausgeweitet werden können, ohne dass die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt werden würde.

Weiterhin sollte eine Polymerelektrolytmembran zur Verfügung gestellt werden, die in vielen verschiedenen Brennstoffzellen eingesetzt werden kann. So soll sich die Membran insbesondere für Brennstoffzellen eignen, die reinen Wasserstoff sowie zahlreiche kohlenstoffhaltige Brennstoffe insbesondere Erdgas, Benzin, Methanol und Biomasse als Energiequelle nutzen. Insbesondere soll die Membran in einer Wasserstoffbrennstoffzelle und in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) eingesetzt werden können.

Des weiteren soll eine erfindungsgemäße Membran kostengünstig und einfach hergestellt werden können. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt werden.

Des weiteren sollte eine Polymerelektrolytmembran geschaffen werden, die eine hohe mechanische Stabilität, beispielsweise einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit und eine hohe Bruchzähigkeit aufweist.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Membran zur Verfügung zu stellen, die auch im Betrieb eine geringe Durchlässigkeit gegen die verschiedensten Brennstoffe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol aufweisen

Gelöst werden diese Aufgaben durch eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere mit allen Merkmalen des Anspruchs 1. Des weiteren bietet eine Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen mit allen Merkmalen des Anspruchs 16 eine Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe.

Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Des weiteren kann eine Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattet ist, auch bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 80°C betrieben werden, ohne dass hierdurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt wird.

Eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran besitzt eine sehr geringe Methanolpermeabilität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in einer DMBZ. Somit ist ein dauerhafter Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer Vielzahl von Brennstoffen wie Wasserstoff, Erdgas, Benzin, Methanol oder Biomasse möglich.

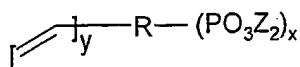
Des weiteren kann eine erfindungsgemäße Membran einfach und kostengünstig hergestellt werden. So kann insbesondere auf große Mengen an teuren und gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln, wie Dimethylacetamid verzichtet werden.

Darüber hinaus zeigen Membranen der vorliegenden Erfindung eine hohe mechanische Stabilität, insbesondere einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit und eine hohe Bruchzähigkeit. Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in einer Mischung enthaltend vinylhaltige Phosphonsäure und vinylhaltige Sulfonsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure und vinylhaltigen Sulfonsäure.

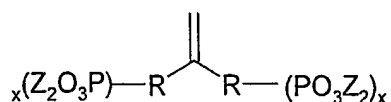
Bei der in Schritt A) verwendeten vinylhaltigen Phosphonsäure handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- 5 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- 10 y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel

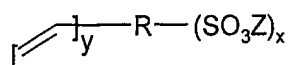


15 worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- 20 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

25

Bei der in Schritt A) verwendeten vinylhaltigen Sulfonsäure handelt es vorzugsweise sich um Verbindungen der Formel



worin

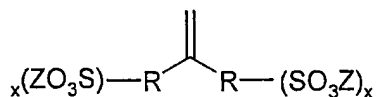
R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch weitere organische Lösungsmittel enthalten. Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen.

Insbesondere kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Löslichkeit des Polymeren verbessert werden. Der Gehalt an vinylhaltiger Phosphonsäure in solchen Lösungen beträgt mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Die Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 90 %, bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Der Gehalt an vinylhaltiger Sulfonsäure in solchen Lösungen beträgt mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylsulfonsäure eingesetzt. Die Vinylsulfonsäure weist eine Reinheit von mehr als 90 %, bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 20 bis 80 Gew.-% vinylhaltige Phosphonsäure und vinylhaltige Sulfonsäure.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis aus vinylhaltiger Phosphonsäure zu vinylhaltiger Sulfonsäure im Bereich von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1, bezogen auf das Gewicht, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische

Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um

Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-

Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-

Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-

Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-

Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-

Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure,

Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-

Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-

Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure,

Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-

4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-

Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-

Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-

Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid),

(2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-

Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich

bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure,

Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-

Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-

Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein

Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. 5
Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte 10
Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen 15
Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen 20
aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N- 25
heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 30
2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-

dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

- 5 Soll ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden, so liegt das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Aminogruppen bei der Umsetzung von Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, vorzugsweise in der Nähe von 1:2.

10

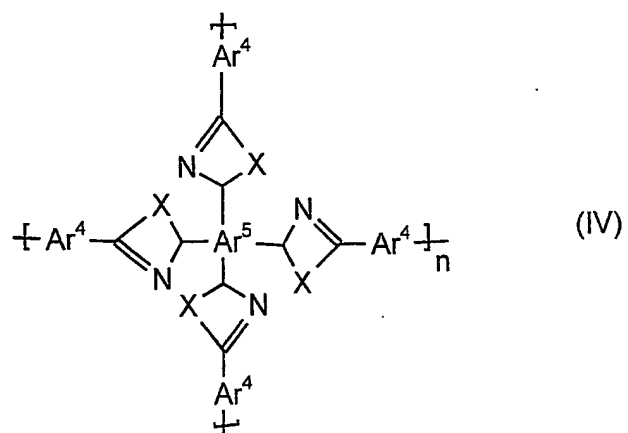
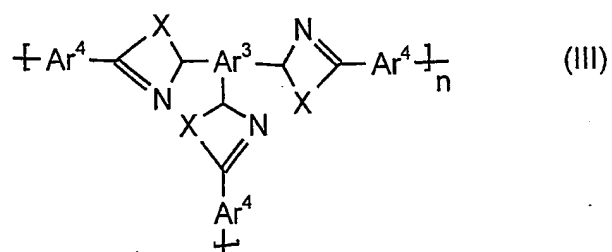
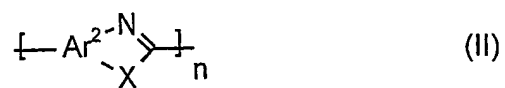
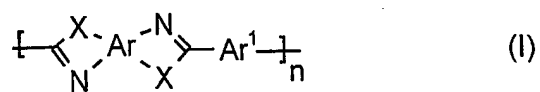
Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% Monomere zur Herstellung von Polyazolen.

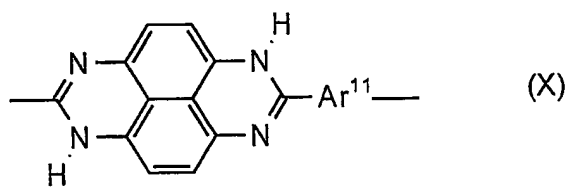
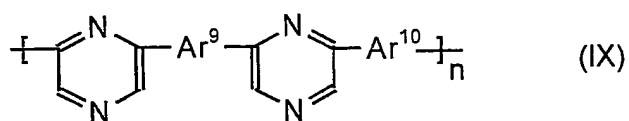
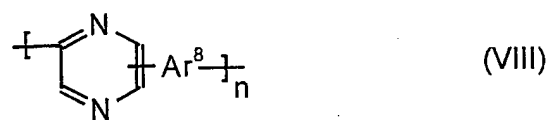
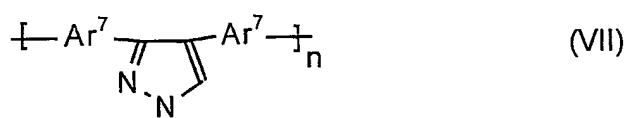
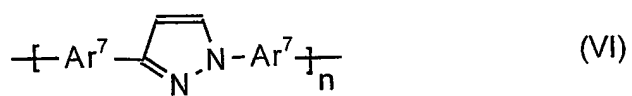
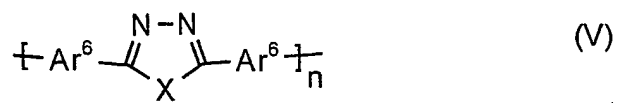
15

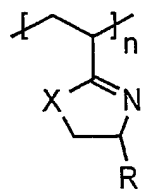
Das in Schritt B) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX)

20

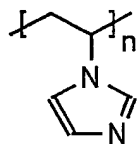
und/oder (XXI) und/oder (XXII)



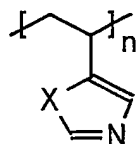




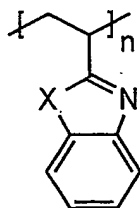
(XI)



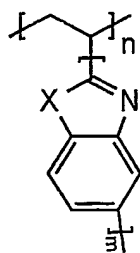
(XII)



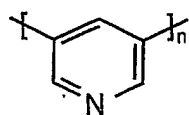
(XIII)



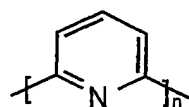
(XIV)



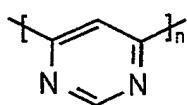
(XV)



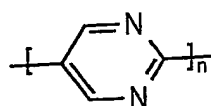
(XVI)



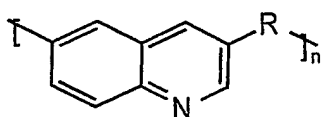
(XVII)



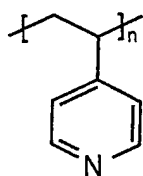
(XVIII)



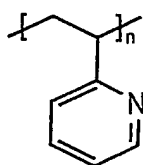
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden.

Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

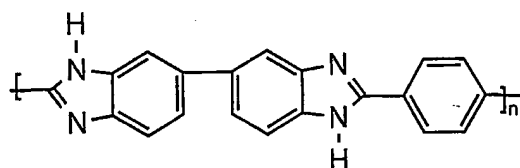
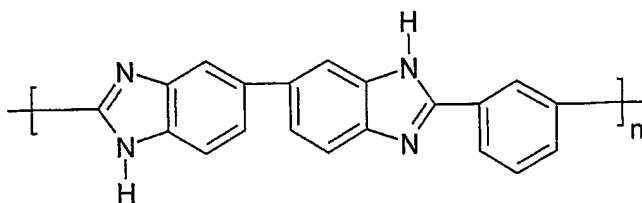
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

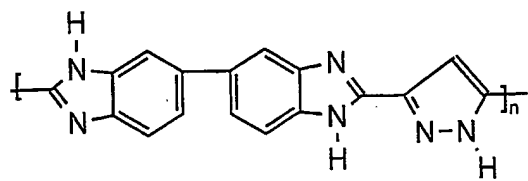
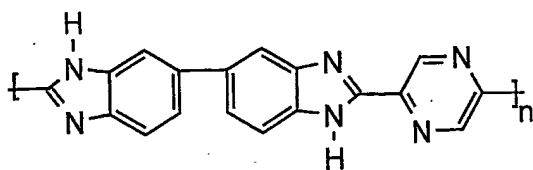
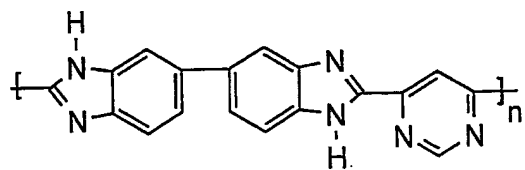
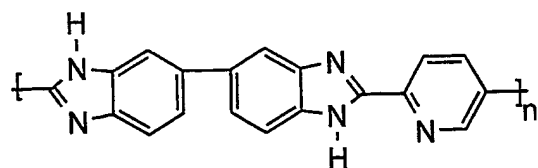
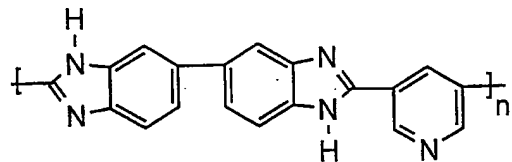
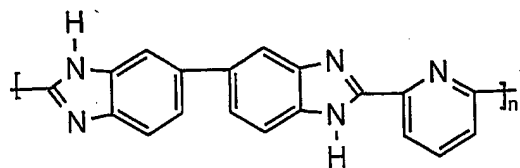
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

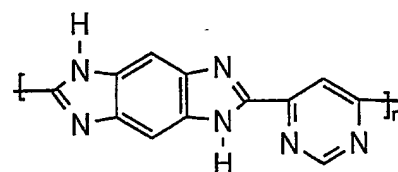
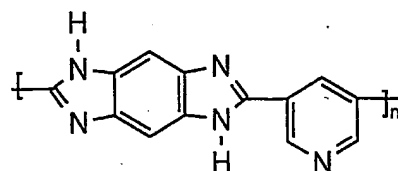
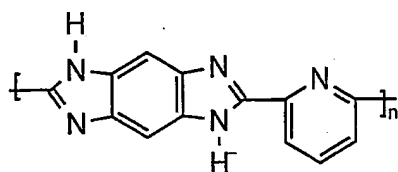
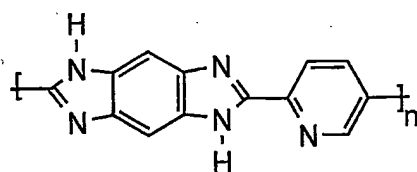
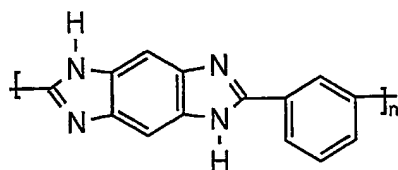
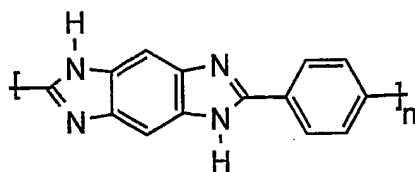
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

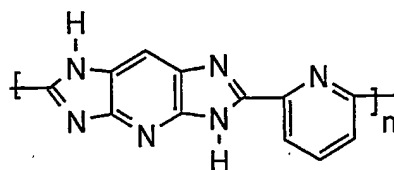
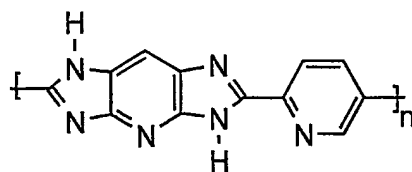
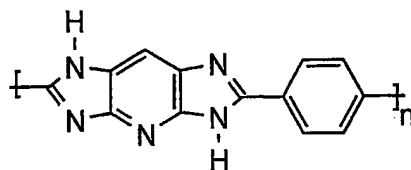
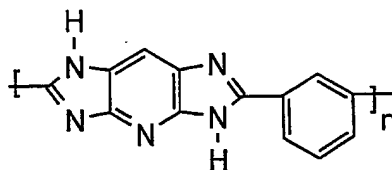
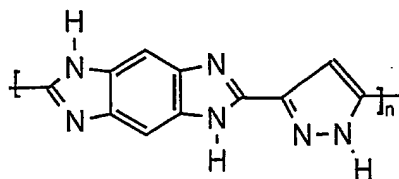
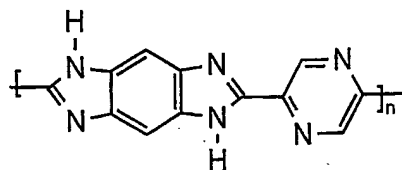
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

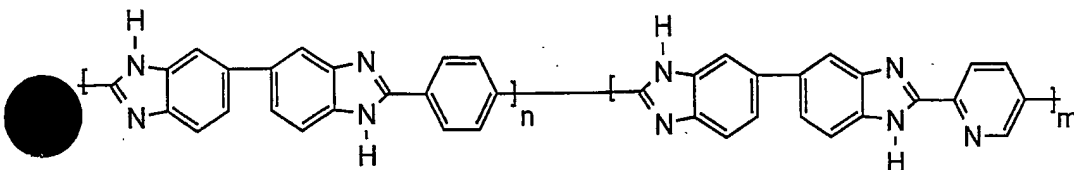
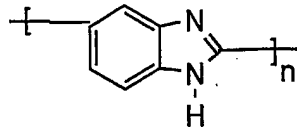
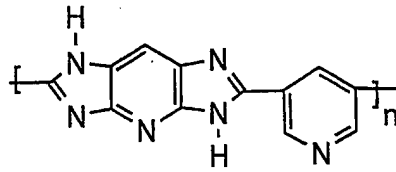
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:



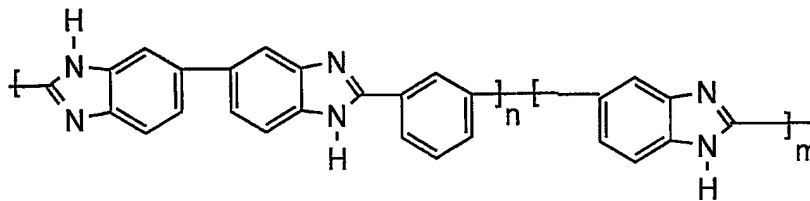








5



wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

10

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ($IV < 1,1$ dl/g).

15

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Die in Schritt A) erhaltene Mischung wird gemäß Schritt B) auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C erhitzt. Hierbei wird ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas, wie Neon, Argon, eingesetzt.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird – im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Der Schritt B) dient zur Umsetzung der Carbonsäuregruppen mit den Aminogruppen. Bei dieser Reaktion wird Wasser freigesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das in Schritt B) gebildete Wasser aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Methoden sind in der Fachwelt weit verbreitet.

Beispielsweise kann das Wasser abdestilliert werden. Des weiteren kann das Wasser durch Trockenmittel gebunden werden. Je nach Art des Trockenmittels kann dieses in der Reaktionsmischung verbleiben oder von der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Als Trockenmittel kann unter anderem Phosphorpentoxid (P_2O_5) oder Kieselgel eingesetzt werden.

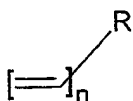
In einer Variante des Verfahrens kann die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können zur Vernetzung befähigte Monomere eingesetzt werden. Je nach Temperaturstabilität des Monomeren können

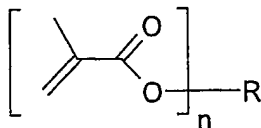
diese der Mischung gemäß Schritt A) oder nach der Herstellung der Polyazole gemäß Schritt B) beigefügt werden. Darüber hinaus können die zur Vernetzung befähigten Monomere auch auf das flächige Gebildes gemäß Schritt C) aufgebracht werden.

Bei den zur Vernetzung befähigten Monomeren handelt es sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

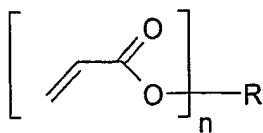
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO₂, PR', Si(R')₂ bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und

n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxy, Carboxyl, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Ebacryl, N',N-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat.

Die Vernetzer werden zwischen 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus vinylhaltiger Phosphonsäure und vinylhaltiger Sulfonsäure, eingesetzt.

Die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Mischung kann auch noch dispergiertes oder suspendiertes Polymer enthalten. Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyethylen, Polypropylen, Poly(1-Buten), Poly(4-methyl-1-penten), Poly(isobutylen), Polybutadien, Poly(isopren), Poly(chloropren), Poly(2,3-dimethylbutadien), Polyalkanamer, Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(p-xylylen), Phenolharze, Polyarmethylen, Cumaron/Inden-Harze, Harzöl-Harze, Pinen-Harze, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Copolymere von PTFE mit

Hexafluoropropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethylmethacrylat, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethacrylimid; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Phenoxy-Harze, Epoxid-Harze, Polytetrahydrofuran, Furan-Harze, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Phenol-Aralkyl-Harze, Polyhydroxyessigsäure, Polypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure,

Polycarbonat, Polyhydroxybenzoat, Polyethylenterephthalat,

Polybutylenterephthalat;

Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether,

Polyphenylensulfid, Polyethersulfon;

Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise

Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyharstoffe,

Aminoharze, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine; sowie

Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane,

Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A), Schritt B) und/oder Schritt C) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt D) beigelegt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 ,
 RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$,
 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 ,
 HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 ,
 HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 ,
 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite,
H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC, Si₃N₄, Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

5 Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Polymerisation
10 gemäß Schritt D) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-
15 10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as
20 an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

25 Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat,
Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat,
Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat,
Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat,
30 Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,
Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat,
Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat,
Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat,
Perfluorosulfoimide und Nafion.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet.

5 Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Wasser oder einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

10 Die Dicke des flächigen Gebildes beträgt zwischen 15 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 1500 μm , insbesondere zwischen 50 und 1200 μm .

Die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure und vinylhaltigen Sulfonsäure in Schritt D) erfolgt vorzugsweise radikalisch. Die Radikalbildung kann thermisch, 15 photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.

Beispielsweise kann eine Starterlösung, die mindestens eine zur Bildung von Radikalen befähigte Substanz enthält, nach der Erwärmung der Lösung und/oder Dispersion gemäß Schritt B) der Mischung beigelegt werden. Des weiteren eine 20 Starterlösung auf das nach Schritt C) erhaltene flächige Gebilde aufgebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Geeignete Radikalbildner sind Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, 25 Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat, Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidisulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), Benzpinakol, Dibenzylperoxide, Methylethylenlithionperoxid, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen @Vazo und @Vazo WS erhältlichen Radikalbildner. 30

Des weiteren können auch Radikalbildner eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Radikale bilden. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören unter anderem

®Ilgacure 651 (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon) und ®Ilgacure 184 (1-Benzoylcyclohexanol), die jeweils von der Fa. Ciba Geigy Corp. kommerziell erhältlich sind.

5 Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% (bezogen auf die vinylhaltige Phosphonsäure und vinylhaltige Sulfonsäure) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

10 Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

15 Die Polymerisation wird bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, insbesondere zwischen 50°C und 120°C durchgeführt. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck
20 erfolgen. Die Polymerisation führt zu einer Verfestigung des flächigen Gebildes. Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist das flächige Gebilde eine selbsttragende Membran. Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten.

25 Die Polymerisation in Schritt D) kann zu einer Abnahme der Schichtdicke führen. Vorzugsweise beträgt die Dicke der selbsttragenden Membran zwischen 10 und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 500 μm , insbesondere zwischen 25 und 250 μm .

30 Vorzugsweise ist die gemäß Schritt D) erhaltene Membran selbsttragend, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Im Anschluss an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten undotierten Polymermembranen bereits eine intrinsische Leitfähigkeit. Diese begründet sich insbesondere durch vorhandene Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere.

Die Eigenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Membran beträgt mindestens 0,001 S/cm, bevorzugt mindestens 10 mS/cm, insbesondere mindestens 20 mS/cm bei einer Temperatur von 120°C. Diese Eigenleitfähigkeitswerte können auch bei einer Temperatur von 70°C gemessen werden. Zur Erzielung dieser Werte bei einer Temperatur von 70°C kann eine erfindungsgemäße Membran befeuchtet werden. Hierzu kann beispielsweise die als Energiequelle eingesetzte Verbindung, beispielsweise Wasserstoff oder Methanol, mit einem Anteil an Wasser versehen

werden. In vielen Fällen genügt jedoch auch das durch die Reaktion gebildete Wasser, um diese Leitfähigkeitswerte zu erzielen.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Ionomere auf Basis von Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polymeren, die aus solch einer Lösung hergestellt werden können. Hierzu wird anstelle eines flächigen Gebildes in Schritt C) dieses direkt polymerisiert, wobei die Polymerisation auch in einem inerten Lösungsmittel als Suspensionspolymerisation durchgeführt werden kann. Der Starter wird der Lösung nach Schritt B) zugesetzt.

Diese Ionomere eignen sich als Zusätze zu Katalysatormischungen für den Einsatz in Brennstoffzellen.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen intrinsisch leitfähigen Polymermembranen sowie des Ionomeren gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils können die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen, insbesondere in DMBZ-Brennstoffzellen (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle), verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran und/oder das erfindungsgemäße Ionomer aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden oder aber die Menge an Starterlösung reduziert werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß.

Auch eine solche Membran, respektive eine Elektrode die mit einer solchen erfindungsgemäßen Polymermembran beschichtet ist, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin ist es auch möglich die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure und vinylhaltigen Sulfonsäure in der laminierten Membran-Elektroden-Einheit durchzuführen. Hierzu wird die Lösung auf die Elektrode aufgebracht und mit der zweiten, ggf. ebenfalls beschichteten Elektrode zusammengebracht und verpresst. Anschließend wird die Polymerisation in der laminierten Membran-Elektroden-Einheit wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 500 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 300 μm , insbesondere zwischen 10 und 200 μm hat. Die ermöglicht den Einsatz in sogenannten Mikro-Brennstoffzellen, insbesondere in DMBZ-Mikrobrennstoffzellen.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. In einer Variante kann der Katalysator vor oder zusammen mit der Starterlösung aufgebracht werden. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist.

1. Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in einer Mischung enthaltend vinylhaltige Phosphonsäure und vinylhaltige Sulfonsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
 - B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
 - D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure und vinylhaltigen Sulfonsäure.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Membran gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Carbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-

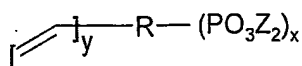
Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure,
 Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure,
 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-
 Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-
 dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure,
 Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-
 4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-
 carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-
 Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester,
 oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

4. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Carbonsäure Tricarbonsäuren,
 deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride
 oder deren Säurechloride oder Tetracarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester
 oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride
 eingesetzt werden.

5. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische
 Carbonsäure 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (trimesic acid);
 2,4,5-Benzoltricarbonsäure (trimellitic acid);
 (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure;
 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzol-1,2,4,5-
 tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren, 3,5,3',5'-Biphenyl-
 tetracarbonsäuren, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-
 Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-
 Naphthalintetracarbonsäure und/oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure
 eingesetzt werden.

6. Membran gemäß 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an
 Tricarbonsäure und/oder Tetracarbonsäuren zwischen 0 und 30 Mol-%,
 vorzugsweise 0,1 und 20 Mol-%, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf
 eingesetzte Dicarbonsäure, beträgt.

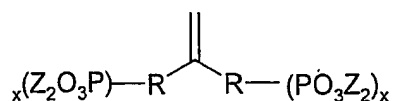
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und/oder Tetracarbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.
8. Membran gemäß Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Diaminocarbonsäure Diaminobenzoesäure und/oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate eingesetzt werden.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) eine vinylhaltige Phosphonsäure der Formel



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



5 worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

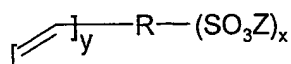
10 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

15 eingesetzt werden.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) eine vinylhaltige Sulfonsäure der Formel

20



25 worin

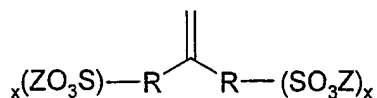
R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

30 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

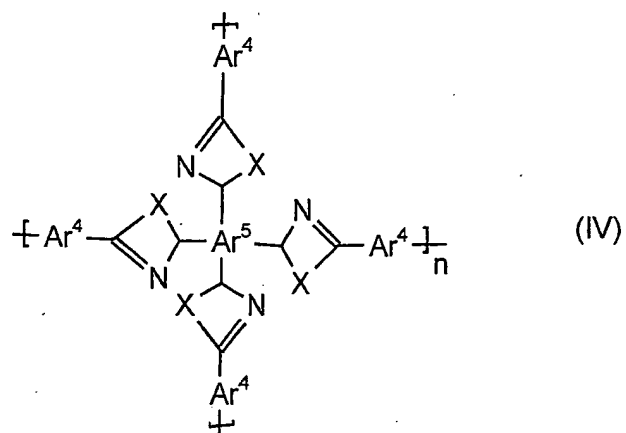
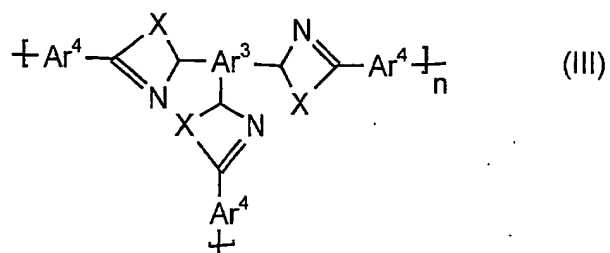
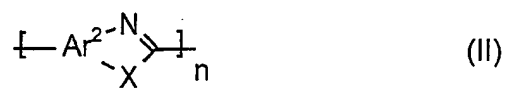
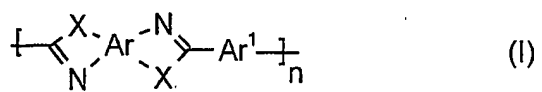
Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

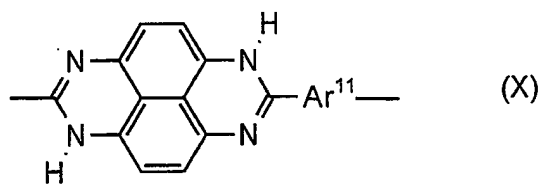
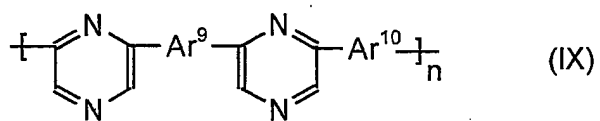
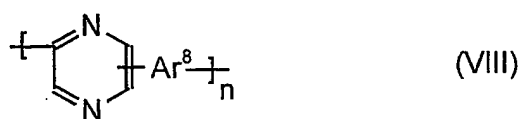
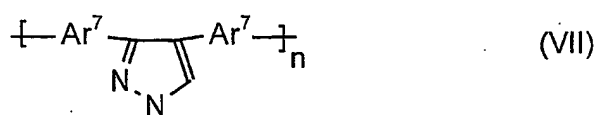
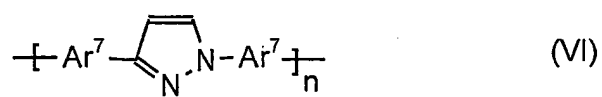
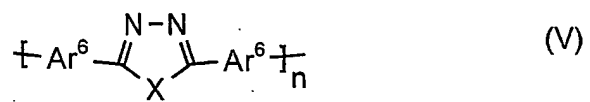
x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet eingesetzt werden.

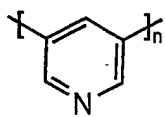
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Vernetzung befähigte Monomere in Schritt D) polymerisiert werden, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen.

13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in und/oder Schritt B) erzeugte Lösung zusätzlich dispergiertes und/oder suspendiertes Polymer enthält.

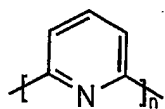
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt B) ein Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



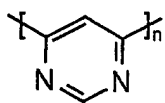




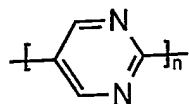
(XVI)



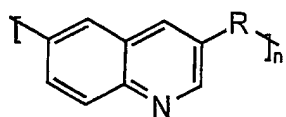
(XVII)



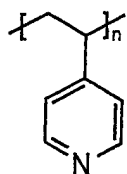
(XVIII)



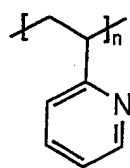
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

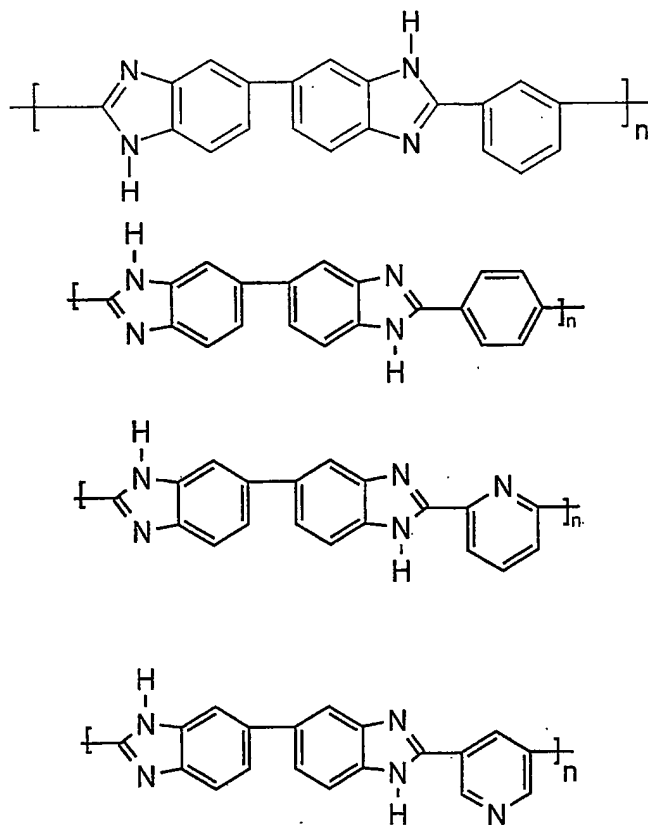
R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

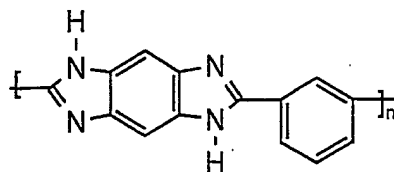
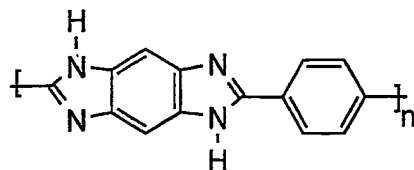
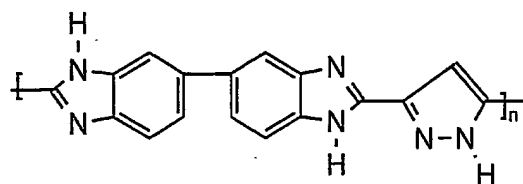
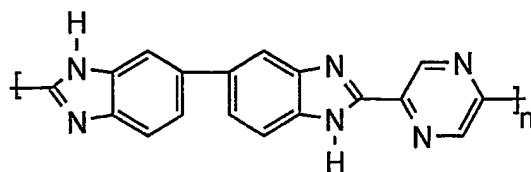
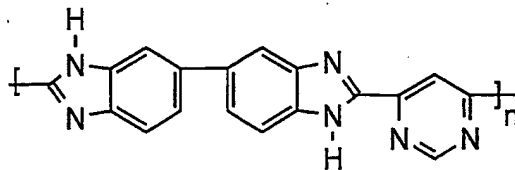
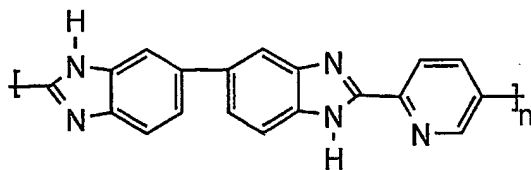
n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist,

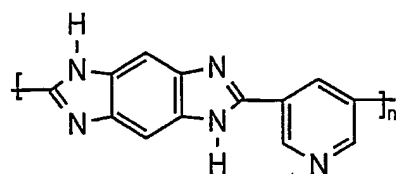
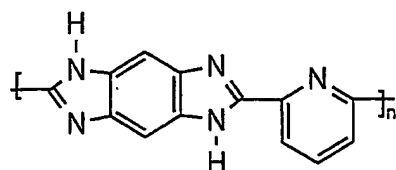
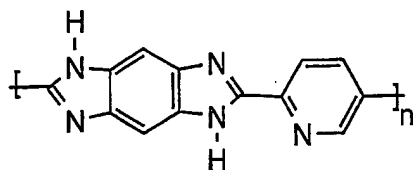
gebildet wird.

15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt B) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.

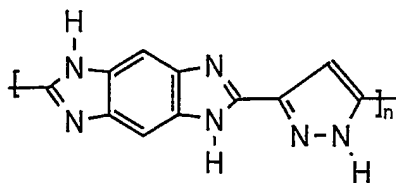
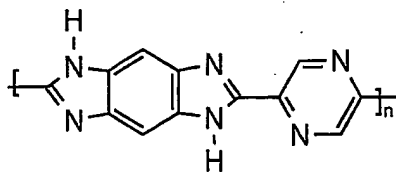
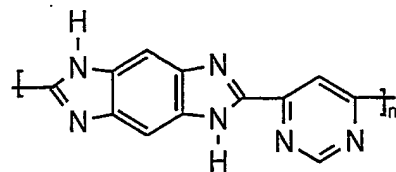
16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt B) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel



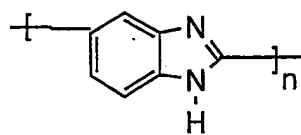
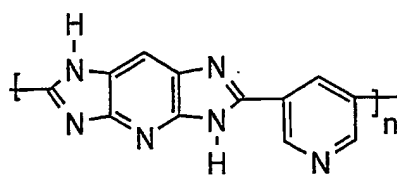
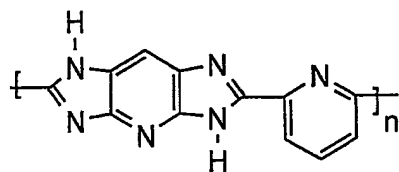
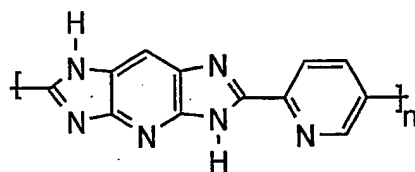
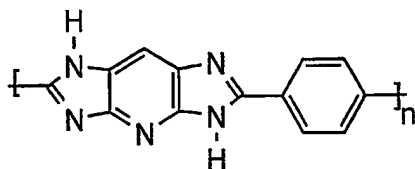
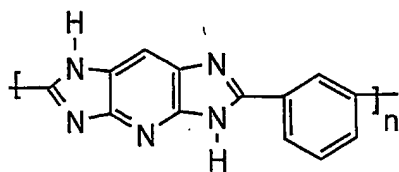


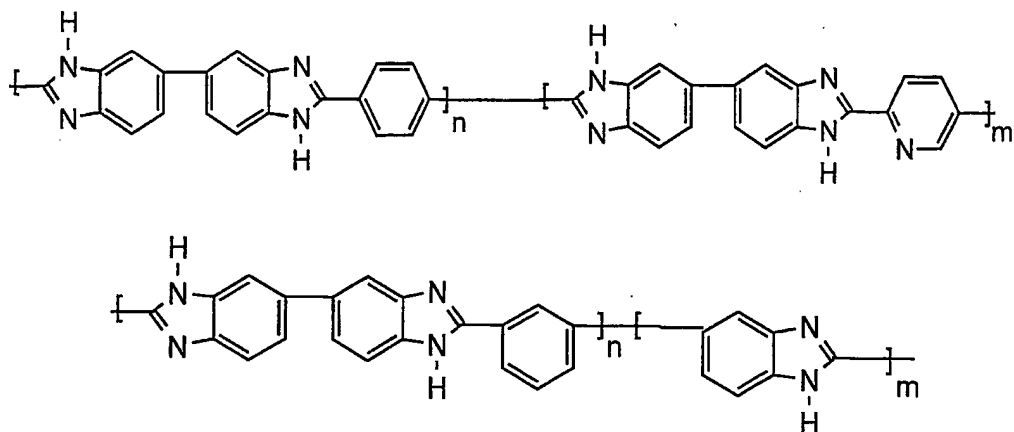


5



10





wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

17. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 3500 μm , insbesondere zwischen 50 und 3000 μm erzeugt wird.
18. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 2000 μm , insbesondere zwischen 20 und 1500 μm hat.
19. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in einer Mischung umfassend vinylhaltige Phosphonsäure und vinylhaltige Sulfonsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Elektrode,

- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure und vinylhaltigen Sulfonsäure.

20. Elektrode gemäß Anspruch 19, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 2000 μm , insbesondere zwischen 5 und 1500 μm hat.

21. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18.

22. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 19 oder 20 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18.

23. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 21 oder 22.

Zusammenfassung

Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in einer Mischung umfassend vinylhaltige Phosphonsäure und vinylhaltige Sulfonsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure und vinylhaltigen Sulfonsäure.